

WO 01/22505 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Ce détecteur comprend des couches (6) d'un matériau composite semiconducteur comprenant une matrice-hôte faite d'un polymère et des particules invitées de type semiconducteur dispersées dans la matrice-hôte, des moyens (22-26) de création d'un champ électrique dans ces couches et un empilement de feuilles (4) d'un premier matériau émettant des particules par interaction avec le rayonnement, les feuilles, chacune des couches étant associée à l'une des feuilles, l'empilement ayant des faces opposées, contenant chacune des bords des feuilles et des couches, les moyens de création du champ comprenant, pour chaque couche, un groupe de pistes (22) parallèles et conductrices qui s'étendent d'une face à l'autre, parallèlement à cette couche, et qui sont en contact avec celle-ci.

**DÉTECTEUR DE RAYONNEMENT UTILISANT UN MATÉRIAU
COMPOSITE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION DE CE DÉTECTEUR**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne un détecteur de rayonnement ainsi qu'un procédé de fabrication de ce détecteur.

 L'invention s'applique notamment à la détection bidimensionnelle de rayonnements ionisants
10 comme par exemple les photons X, les photons gamma, les protons, les neutrons et les muons.

 Elle trouve en particulier des applications en radiographie et en radioscopie.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 Il existe une forte demande dans le domaine de l'imagerie X pour des applications biomédicales (énergies des rayons X : de 10 keV à 100 keV), des applications au contrôle non destructif (énergies des rayons X : de 100 keV à 10 MeV) et des applications en
20 instrumentation nucléaire (énergies des rayons X : de 0,5 MeV à 10 MeV).

 Pour ces applications, on cherche à réaliser des détecteurs ayant de grandes surfaces et permettant de remplacer les films radiologiques par des
25 systèmes d'imagerie numérique (dans lesquels les images sont stockées sous forme numérique).

Pour d'autres applications, on cherche à réaliser des détecteurs ou capteurs (« sensors ») permettant des acquisitions ultra-rapides d'images ou de signaux temporels, le temps d'acquisition d'une
5 image pouvant être aussi faible qu'une picoseconde, le temps de lecture pouvant être plus important.

D'un point de vue économique, on cherche aussi à former des panneaux de photo-capteurs de très grand format, permettant de rentabiliser l'effet
10 photovoltaïque pour la production d'énergie électrique.

Différents laboratoires développent actuellement des détecteurs utilisant des semiconducteurs solides (qui peuvent être monocristallins ou polycristallins ou même amorphes)
15 comme par exemple le silicium, le diamant (obtenu par dépôt chimique en phase vapeur), le CdTe ou le GaAs et leurs alliages.

Tous ces semiconducteurs solides conduisent à des détecteurs ayant un prix de revient élevé compte
20 tenu du temps qui est nécessaire au dépôt chimique en phase vapeur ou à la croissance cristalline des semiconducteurs.

D'autres détecteurs connus utilisent des scintillateurs mais ces derniers nécessitent des
25 systèmes de lecture optique dont le coût s'ajoute à celui des scintillateurs.

Il est également connu de numériser des images qui sont enregistrées sur un film radiologique mais une telle méthode nécessite une phase de
30 développement chimique qui interdit tout diagnostic en

temps réel et représente aussi une part incompressible du coût de la mise en œuvre de cette méthode.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un
5 détecteur de rayonnement, détecteur qui est susceptible d'avoir une grande surface et un faible coût de fabrication.

A cet effet, le détecteur objet de l'invention utilise un matériau composite dont la
10 matrice-hôte (« host matrix ») est un polymère, matériau susceptible d'être obtenu, de façon peu coûteuse, sous forme de couches de grande surface.

De façon précise, la présente invention a pour objet un détecteur d'un rayonnement ionisant
15 incident constitué de premières particules, ce détecteur étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- des couches d'un matériau composite semiconducteur comprenant une matrice-hôte faite d'un polymère et des particules invitées (« guest particles ») de
20 type semiconducteur qui sont dispersées dans la matrice-hôte, au moins ces particules invitées étant aptes à interagir, de manière directe ou indirecte, avec le rayonnement, des charges électriques étant engendrées dans les couches de matériau composite
25 lors de l'interaction des particules invitées avec le rayonnement,
- des moyens de création d'un champ électrique dans les couches de matériau composite, la matrice-hôte étant apte à transporter les charges électriques

sous l'action de ce champ électrique et permettant ainsi d'exploiter ces charges électriques, et

- un empilement de feuilles d'un premier matériau qui est apte à émettre des deuxièmes particules par interaction avec le rayonnement ionisant incident, les couches du matériau composite alternant avec les feuilles du premier matériau et étant capables d'être ionisées par les deuxièmes particules, chacune des couches étant associée à l'une des feuilles, l'empilement ayant des première et deuxième faces opposées, contenant chacune des bords respectifs des feuilles et des couches, le détecteur étant destiné à être orienté de façon que le rayonnement ionisant arrive sur la première face, la longueur de chaque feuille, comptée de la première à la deuxième face, étant au moins égale au dixième du libre parcours moyen des premières particules dans le premier matériau, les moyens de création du champ électrique comprenant, pour chaque couche, un groupe de pistes parallèles et électriquement conductrices qui s'étendent de la première à la deuxième face, parallèlement à cette couche, et qui sont en contact avec celle-ci, les pistes étant aussi destinées à collecter les charges qui sont engendrées dans cette couche par interaction de celle-ci avec les deuxièmes particules et éventuellement avec les premières particules et qui sont représentatives, en intensité et en position, des premières particules, le champ électrique étant aussi apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

Le polymère peut être choisi dans le groupe comprenant les polymères semiconducteurs et les polymères électriquement isolants.

De préférence, on choisit un polymère dans lequel la mobilité des charges électriques est supérieure à $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V/s}$.

Ce polymère est de préférence choisi dans le groupe comprenant le polyphénylènevinylène (en abrégé PPV), le polythiophène, le polyaniline, le polypyrrole et le polydiacétylène.

Il peut aussi être une molécule biologique, par exemple de l'ADN.

Les particules invitées peuvent être aptes à produire les charges électriques par interaction directe avec le rayonnement incident ou par interaction indirecte avec ce dernier, par exemple par interaction avec d'autres charges électriques produites par interaction du rayonnement incident avec la matrice-hôte.

Ces particules invitées peuvent être choisies dans le groupe comprenant des grains d'au moins une poudre d'un semiconducteur et des particules colloïdales semiconductrices.

De préférence, les particules invitées ont un numéro atomique moyen supérieur à 14, une masse volumique moyenne supérieure à 2 g.cm^{-3} et une permittivité relative moyenne supérieure à 10.

Les particules invitées peuvent être enrobées dans un matériau qui empêche leur agglomération.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le premier matériau est électriquement conducteur, les pistes sont électriquement isolées des feuilles et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens d'application d'une tension électrique entre les pistes et les feuilles, cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

De préférence, chaque groupe de pistes est contenu dans la couche à laquelle il est associé.

Dans ce cas, selon un autre mode de réalisation particulier, le premier matériau est électriquement conducteur et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens d'application d'une tension électrique entre les pistes et les feuilles, cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

Selon un autre mode de réalisation particulier, les feuilles sont électriquement isolantes, une couche électriquement conductrice est interposée entre chaque couche de matériau composite semiconducteur et la feuille qui lui est associée et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens d'application d'une tension électrique entre les pistes et les couches électriquement conductrices, cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication du détecteur objet de l'invention.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique et partielle d'un détecteur de rayonnement utile pour la compréhension de l'invention,
- 10 ▪ la figure 2 est une vue de dessus schématique d'un mode de réalisation particulier d'un détecteur de rayonnement utile pour la compréhension de l'invention,
- la figure 3 est une vue en perspective schématique et partielle d'un autre mode de réalisation particulier d'un détecteur de rayonnement utile pour la compréhension de l'invention,
- 15 ▪ la figure 4 est une vue en perspective schématique d'un détecteur bidimensionnel de rayonnement ionisant conforme à l'invention,
- 20 ▪ la figure 5 est une vue en coupe schématique et partielle du détecteur de la figure 4, selon le plan P de cette figure 4,
- 25 ▪ la figure 6 est une vue en perspective coupée schématique d'une variante de réalisation du détecteur de la figure 4, et
- la figure 7 est une vue en perspective schématique et partielle d'une autre variante de réalisation du détecteur de la figure 4.
- 30

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Le détecteur de rayonnement, qui est schématiquement et partiellement représenté en coupe sur la figure 1, est destiné à détecter un rayonnement incident R.

Ce détecteur comprend une couche MC d'un matériau composite comportant une matrice-hôte MH dans laquelle sont dispersées des particules invitées solides PI. L'épaisseur de cette couche est par exemple de l'ordre de 1 μ m à 1 mm.

Le détecteur comprend aussi deux électrodes e1 et e2 entre lesquelles est comprise la couche MC.

Dans le cas où le rayonnement R doit traverser l'une des électrodes e1 et e2 pour atteindre la couche MC, cette électrode (par exemple l'électrode e1) doit être faite d'un matériau laissant passer ce rayonnement R.

La matrice-hôte M est faite d'un polymère. Les techniques de mise en œuvre des polymères permettent la réalisation de couches de grande surface (de l'ordre de 1 m²) avec un coût extrêmement faible. Pour obtenir de telles couches, on peut procéder par peinture, sérigraphie, moulage, coulage, trempage ou dépôt (par exemple par une technique de projection) ou polymérisation in situ sur les particules.

La proportion des particules invitées dans la matrice-hôte est par exemple de l'ordre de 1% à 70% en volume suivant le détecteur que l'on veut former.

Ces particules invitées sont, si cela est nécessaire, enrobées dans un composé empêchant leur agglomération.

Le polymère de la matrice-hôte M peut être
5 semiconducteur ou électriquement isolant. Les charges électriques parviennent aux électrodes par conduction dans le premier cas et par induction capacitive dans le second cas.

On utilise de préférence un polymère dans
10 lequel les charges électriques ont une mobilité supérieure à 10^{-6} cm²/V/s.

On peut par exemple utiliser un polymère semiconducteur tel que le PPV (polyphénylènevinylène) le polythiophène, le polyaniline, le polypyrrole ou le
15 polydiacétylène. Ces polymères sont tous des macromolécules dont le « squelette » possède une alternance périodique de simples liaisons et de doubles ou triples liaisons entre des atomes de carbone ou des hétéro-atomes tels que l'azote.

20 De tels polymères sont caractérisés par une mobilité élevée des trous, de l'ordre de 10^{-4} cm²/V/s à 1 cm²/V/s.

On peut aussi utiliser le polyvinylcarbazole qui est caractérisé par une mobilité
25 de trous supérieure à 10^{-6} cm²/V/s.

Un polymère isolant tel que l'isooctane, présentant une mobilité élevée d'électrons, de l'ordre de 10^{-4} cm²/V/s à 1 cm²/V/s est également utilisable.

Les particules invitées qui sont
30 introduites dans la matrice-hôte ont un haut pouvoir d'arrêt vis-à-vis du rayonnement incident R. Elles ont

pour fonction de capturer ce rayonnement (qui peut être un rayonnement X ou un rayonnement gamma) et de le convertir en charges électriques.

Compte tenu de leur fonction, il convient
5 que ces particules invitées aient un numéro atomique moyen, une masse volumique moyenne et une permittivité relative moyenne respectivement supérieurs au numéro atomique moyen, à la masse volumique moyenne et à la permittivité relative moyenne du polymère.

10 De préférence, on utilise des particules invitées ayant un numéro atomique moyen supérieur à 14, une masse volumique moyenne supérieure à 2 g/cm^3 et une permittivité relative moyenne supérieure à 10.

Ces particules invitées sont de préférence
15 issues d'une poudre d'un semiconducteur (par exemple CdTe, ZnS, ZnSe ou ZnTe), dont les grains ont des tailles de l'ordre de 1 nm à 100 μm , ou même des particules colloïdales de ce semiconducteur.

A la place d'un semiconducteur, on peut
20 utiliser un métal (par exemple Zn, Ag ou Mg) à l'état finement divisé ou un matériau photoélectrique (par exemple CsI ou un autre matériau utilisé pour les photocathodes), de préférence à l'état ultra-divisé, pour faciliter la sortie d'électrons engendrés sous
25 l'impact du rayonnement incident.

On peut même utiliser des grains de mélanges de poudres de différentes natures ou de différentes granulométries.

Les particules invitées peuvent également
30 être choisies pour convertir en électrons des particules ionisantes comme par exemple des électrons

secondaires engendrés dans la matrice-hôte à la suite de l'interaction de cette dernière avec le rayonnement incident.

On peut ainsi détecter des particules
5 telles que des neutrons, des protons ou des particules α (remarquons que le polymère, qui contient beaucoup de protons, est apte à détecter ces particules).

Les électrodes sont destinées à l'application du champ électrique permettant le
10 transport, par la matrice-hôte, des charges engendrées par les particules invitées. Dans certains détecteurs utiles pour la compréhension de l'invention, ces électrodes permettent en outre la collection de ces charges et donc la mesure du courant engendré par le
15 rayonnement incident dans la couche de matériau composite, ce qui permet la mesure d'un débit de dose.

Ces électrodes peuvent être faites d'un métal (par exemple le chrome, le tungstène, l'argent ou l'or) ou d'un semi-métal (par exemple l'oxyde d'indium
20 ou l'ITO c'est-à-dire l'oxyde d'indium dopé à l'étain) mais leur nature peut aussi être imposée par des fonctions secondaires qu'elles peuvent également avoir à assurer, comme on le verra par la suite.

Par exemple, si l'on veut qu'elles
25 participent aussi à la conversion du rayonnement incident en électrons, le matériau constitutif de ces électrodes est choisi pour avoir une haute section efficace vis-à-vis de ce rayonnement : on choisit par exemple un métal lourd comme le plomb ou le tungstène.

30 Le champ électrique appliqué, de façon continue ou pulsée, à la couche de matériau composite

par l'intermédiaire des électrodes (et d'une source de tension appropriée, connectée entre ces dernières) est par exemple de l'ordre de 0,1 V/ μ m à 100 V/ μ m.

Dans certains détecteurs utiles pour la
5 compréhension de l'invention, les électrodes permettent la définition de points élémentaires ou « pixels » de ces détecteurs. Ces électrodes peuvent en effet former un treillis métallique aux nœuds duquel sont situés les pixels.

10 Ceci est schématiquement illustré par la figure 2 qui montre, en vue de dessus, un détecteur utile pour la compréhension de l'invention comprenant une couche MC de matériau composite, une première rangée d'électrodes parallèles E1 qui sont formées sur
15 une face de cette couche et une deuxième rangée d'électrodes parallèles E2 qui sont formées sur l'autre face de la couche MC et qui sont perpendiculaires à la rangée d'électrodes E1.

Des circuits C1 et C2 sont prévus pour
20 polariser les électrodes du détecteur afin de créer le champ électrique à chaque croisement des électrodes.

Dans le cas de la figure 2, les pixels sont simplement délimités par le champ électrique régnant entre les électrodes. Il s'agit là d'une configuration
25 à lecture de type comptage. Avec des électrodes ponctuelles, comme par exemple des boules (« balls »), des pointes (« tips ») ou des plots (« pads »), rapportées sur une matrice CCD ou CMOS, on peut obtenir un mode de lecture parallèle des images.

30 Ceci est schématiquement illustré par la figure 3 sur laquelle on voit un autre détecteur utile

pour la compréhension de l'invention comprenant une couche MC de matériau composite, un réseau (« array ») bidimensionnel d'électrodes E3 formé sur une face de cette couche et une électrode E4 constituant une contre-électrode et formée sur l'autre face de la couche MC. Le rayonnement R que l'on veut détecter arrive en direction de cette couche E4 choisie pour être transparente à ce rayonnement.

Supposons que les charges engendrées par les particules invitées sous l'impact du rayonnement incident soient des électrons.

Les électrodes E3 sont alors mises à la masse et une source de tension V est prévue pour porter l'électrode E4 à un potentiel négatif pour créer le champ électrique entre l'électrode E4 et chaque électrode E3. De plus, un circuit CL de type CCD est prévu pour lire les signaux fournis par les électrodes E3 lorsqu'un rayonnement est détecté.

Le circuit CL comprend un réseau bidimensionnel d'électrode E5 formant des plots qui sont respectivement reliés aux plots E3 par l'intermédiaire de boules de brasure B. De plus, les plots E5 (et donc les plots E3) sont mis à la masse.

On revient maintenant au fonctionnement d'un détecteur utile pour la compréhension de l'invention. Les particules invitées servent à la conversion du rayonnement en charges électriques (électrons ou trous). Une fois thermalisées, ces charges, par exemple des électrons, doivent quitter les particules invitées pour être collectées par les électrodes.

Dans le cas de particules invitées semiconductrices, on peut comprendre le fonctionnement électrique de la couche de matériau composite MC (figure 1) en l'assimilant à un ensemble de
5 condensateurs montés en série.

En l'absence de charges électriques ayant une mobilité suffisamment élevée dans le polymère, on utilise le fait que les particules invitées ont une grande permittivité relative ϵ_d , par exemple supérieure
10 à 10. On suppose que le polymère a, quant à lui, une faible permittivité relative ϵ_p , par exemple inférieure à 5.

Le champ électrique engendré dans la couche de matériau composite, dont la valeur moyenne est égale
15 au rapport de la tension V appliquée entre les électrodes à l'épaisseur L de la couche de matériau composite, est appliqué de façon inégale entre le polymère et le semiconducteur.

En l'absence de rayonnement, le rapport du
20 champ électrique E_p appliqué au polymère au champ électrique E_d appliqué au semiconducteur est proportionnel au rapport ϵ_d / ϵ_p .

En présence de rayonnement, les particules invitées semiconductrices convertissent les photons en
25 charges électriques et deviennent ainsi conductrices. Leur champ électrique interne E_d devient alors proche de 0, tout le champ électrique se trouve appliqué au polymère et E_p devient peu différent de $(V/L) \times (1-X^{1/3})$ où X est la fraction volumique des particules invitées.

30 Cette forte variation du champ électrique interne peut favoriser une migration efficace de

charges électriques dans le polymère, ce qui est favorable à un bon rapport signal/bruit de photodétection.

Un mode de lecture par voie optique d'un détecteur utile pour la compréhension de l'invention est également envisageable. Il faut que le polymère de la couche composite de ce détecteur ou les particules invitées soient électroluminescents en mode impulsionnel (« AC electroluminescent »). On peut aussi ajouter au polymère de la couche composite un phosphore électroluminescent en mode impulsionnel par exemple.

L'accroissement du champ électrique dans un polymère électroluminescent en mode impulsionnel y provoque une électroluminescence induite par effet de champ. Dans ce cas, le courant photo-induit engendré par le rayonnement dans des particules invitées semiconductrices appropriées est apte à être détecté ou mesuré par l'électroluminescence propre à ces particules.

On peut utiliser des particules invitées de ZnS:Mn^{2+} , de CaS:Eu , de SrS:Ce ou de divers semiconducteurs à l'état nanocristallin, comme le silicium poreux qui peut être préparé par craquage (« cracking ») d'hydrures, par décomposition de chlorures par plasma ou par attaque électrochimique.

On peut alors utiliser une couche de matériau composite par exemple munie d'électrodes croisées comme sur la figure 2 et polariser les électrodes pour appliquer, à chaque croisement de celles-ci, un champ électrique de polarisation dans la couche. L'électroluminescence localement engendrée dans

cette couche sous l'impact du rayonnement incident est alors détectée par un réseau bidimensionnel (non représenté) de photodétecteurs que l'on place en regard de l'une des faces de la couche de matériau composite.

5 Dans le cas où l'on veut réaliser un détecteur utile pour la compréhension de l'invention, destiné à être un élément d'un capteur de rayonnement solaire (capteur photovoltaïque) pour convertir ce rayonnement en énergie électrique, on utilise une
10 couche de matériau composite MC (figure 1) faite d'un polymère tel que le polythiophène avec des particules invitées telles que des particules de ZnS.

 On forme, de part et d'autre de cette couche, deux couches conductrices dont l'une est
15 exposée au rayonnement solaire et transparente à ce dernier (elle est par exemple en ITO), on applique entre ces deux couches conductrices une tension permettant de créer le champ électrique dans la couche de matériau composite et l'on récupère, par
20 l'intermédiaire des couches conductrices, les charges électriques engendrées dans la couche de matériau composite sous l'impact du rayonnement solaire à travers une jonction.

 Une couche de matériau composite utilisable
25 dans la présente invention peut être élaborée de diverses façons.

 On peut par exemple partir d'un semiconducteur convenable du point de vue électronique, déjà à l'état de poudre (de tels semiconducteurs étant
30 commercialement disponibles).

Le polymère destiné à constituer la matrice-hôte est d'abord dissous dans un solvant, par exemple le toluène, puis mélangé à la poudre de semiconducteur par exemple grâce à un tambour, un mélangeur-granulateur ou une assiette granulatrice. Une simple sédimentation peut même suffire et l'on verse alors l'excès de solvant puis on laisse le solvant restant s'évaporer. Le mélange homogène préparé mécaniquement peut être étendu. Le solvant s'évapore ensuite et laisse une couche composite de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres d'épaisseur.

En variante, on mélange la poudre de semiconducteur additionnée d'un anti-agglomérant compatible avec le monomère destiné à former la matrice-hôte et, en se polymérisant, ce monomère emprisonne les grains du semiconducteur.

D'autres techniques industrielles permettant de lier une poudre (par exemple par mise en solution ou en dispersion ou par humidification de cette poudre) ou des techniques de compactage (du genre de celles qui permettent de former des comprimés) ou même des techniques d'extrusion sont utilisables pour l'obtention de la couche de matériau composite.

Le mélange de poudre de semiconducteur et de polymère dissous dans un solvant volatil peut également être projeté sur une surface complexe et/ou très grande, comme dans le cas de la peinture au pistolet.

Il peut être avantageux de partir des composants de base (par exemple poudre de zinc et

poudre de tellure, monomère) pour réduire encore les coûts.

En partant de poudres des éléments constitutifs d'un matériau semiconducteur, on peut
5 permettre la formation du bon composé stoechiométrique semiconducteur par fusion à température élevée. On peut employer à cet effet toutes les techniques de « solidification rapide » de poudres comme dans le cas de la lyophilisation (en utilisant par exemple un
10 tambour ou un disque tournant ou une atomisation dans un courant gazeux). La poudre peut alors être récupérée à sec puis traitée comme on l'a vu plus haut pour former la couche de matériau composite ou être entraînée directement par la solution de polymère (ou
15 le monomère).

Les techniques de synthèse en phase vapeur de poudres sont également envisageables (par exemple craquage, dépôt chimique en phase vapeur ou projection dans un plasma). Dans certains cas, le dépôt peut avoir
20 lieu sur un substrat refroidi, capable de supporter le monomère ou le polymère en solution, ou par évaporation simultanée des molécules organiques, destinées à former la matrice-hôte en polymère.

On peut aussi utiliser une technique de
25 projection simultanée de la poudre de semiconducteur, par un courant gazeux, par exemple un courant d'azote, entraînant des gouttelettes de semiconducteur plus ou moins fondues, produites par l'intermédiaire d'une torche à plasma, et de polymères aussi sous forme de
30 gouttelettes. Dans ce cas, en opérant au-dessus de la température de frittage naturel de la poudre, on peut

envisager d'utiliser d'autres diélectriques à haut point de fusion (par exemple sous forme de verres ou d'oxydes) pour former un cermet.

Par voie humide ou par un procédé sol-gel, on peut également inclure des particules invitées d'un semiconducteur dans une matrice-hôte formant un aérogel et contenant peu ou beaucoup de polymère.

Les électrodes d'un détecteur conforme à l'invention peuvent être par exemple en métal ou en ITO ou en verre conducteur ou en polymère conducteur. Des électrodes en métal peuvent être déposées électrochimiquement sur la couche de matériau composite tandis que des électrodes en verre conducteur ou en polymère conducteur peuvent être collées à cette couche.

Les figures 4 à 7 illustrent schématiquement des détecteurs bidimensionnels de rayonnement ionisant qui sont réalisés conformément à l'invention. Ces détecteurs des figures 4 à 7 utilisent un matériau composite semiconducteur. Cela signifie que sa matrice-hôte est de type polymère isolant ou semiconducteur tandis que ses particules invitées sont de type semiconducteur.

Ces détecteurs sont réalisables plus rapidement et de façon moins coûteuse que les détecteurs bidimensionnels de rayonnement ionisant que l'on connaît par exemple par les documents suivants :

[1] Jean-Louis Gerstenmayer, Damien Lebrun et Claude Hennion, « Multistep parallel plate avalanche chamber as a 2D imager for MeV pulsed radiography », Proc. SPIE, vol.2859, p.107 à 114,

colloque du 7 au 8 août 1996, Denver, Colorado, U.S.A.

- [2] J.L. Gerstenmayer, « High DQE performance X- and Gamma-ray fast imagers : emergent concepts », 1998
5 Symposium on Radiation Detection and Measurement, Ann Arbor, Michigan, 11 au 14 mai 1998, Proceedings in Nuclear and Methods in Physics Research A.

Dans l'exemple représenté sur les figures 4
10 et 5, le rayonnement ionisant est constitué de photons X qui ont par exemple une énergie de 5 MeV.

Le détecteur des figures 4 et 5 comprend un empilement 2 de feuilles 4 d'un matériau électriquement conducteur qui est apte à émettre des électrons par
15 interaction avec les photons X du rayonnement ionisant incident.

Ce détecteur comprend aussi des couches 6 d'un matériau composite semiconducteur (dont la matrice-hôte est par exemple en PPV et les particules
20 invitées par exemple en CdTe) qui alternent avec les feuilles 4 et dont les particules invitées sont capables d'être ionisées par les photo-électrons émis par le matériau conducteur lorsque celui-ci interagit avec les photons X et éventuellement directement, bien
25 que dans une moindre proportion, par les photons X primaires.

Chacune des couches 6 est associée à l'une des feuilles 4.

L'empilement des feuilles 4 et des couches 6 a une première face 8 et une deuxième face 10 qui sont opposées.

Chacune des faces 8 et 10 contient des bords 12 des feuilles 4 et des bords 14 des couches 6 qui alternent avec les bords 12 des feuilles 4.

Le détecteur des figures 4 et 5 est disposé de façon que les feuilles 4 et les couches 6 soient sensiblement parallèles à la direction du rayonnement ionisant à détecter et que ce rayonnement arrive sur la face 8.

La longueur de chaque feuille 4, comptée de la face 8 à la face 10, est au moins égale au dixième du libre parcours moyen des photons X dans le matériau conducteur dont sont constituées les feuilles 4.

Comme on le voit sur les figures 4 et 5, un photon X incident, dont la trajectoire a la référence 16 sur les figures 4 et 5, interagit avec le matériau conducteur d'une feuille 4 pour produire, par effet Compton, photoélectrique ou de création de paires, un électron de grande énergie cinétique, dont la trajectoire est représentée par la flèche 18 sur la figure 5.

On a également représenté par une flèche 20 sur la figure 5 la trajectoire du photon d'énergie inférieure à celle du photon X incident, qui résulte de l'interaction de ce dernier avec le matériau conducteur de la feuille 4.

Le détecteur des figures 4 et 5 comprend aussi des groupes de pistes 22 parallèles et

électriquement conductrices qui s'étendent de la face 8 à la face 10, parallèlement aux couches 6.

Chaque groupe de pistes 22 est associé à l'une des couches 6 et en contact avec celle-ci.

5 Les pistes 22 sont destinées à collecter des porteurs de charge qui sont engendrés dans les couches 6 par interaction des particules invitées de celles-ci avec les électrons résultant de l'interaction des photons X incidents avec le matériau conducteur
10 dont sont faites les feuilles 4.

Ces porteurs de charge sont représentatifs, en intensité et en position, des photons X incidents.

On voit sur la figure 5 un porteur de charge dont la trajectoire a la référence 24 et qui
15 résulte de l'interaction de l'électron ayant la trajectoire 18 avec des particules invitées d'une couche 6 et ce porteur de charge ayant la trajectoire 24 est collecté par une piste conductrice 22 associée à cette couche 6.

20 Le détecteur comprend aussi des moyens 26 (figure 4) pour créer le champ électrique apte à provoquer le transport des porteurs de charge puis la collection de ceux-ci par les pistes 22.

Dans l'exemple représenté sur les figures 4
25 et 5, chaque groupe de pistes conductrices 22 est contenu dans la couche 6 à laquelle est associé ce groupe.

Cela évite d'avoir à utiliser des supports électriquement isolants (par exemple en matière
30 plastique ou en céramique) pour les pistes, supports qui sont encombrants, ce qui diminue la résolution

spatiale du détecteur, et qui sont d'ailleurs inutiles à la détection proprement dite.

Dans le cas de ces figures 4 et 5, les moyens 26 sont des moyens d'application d'une tension électrique entre les pistes 22 et les feuilles 4, cette tension étant apte à provoquer le transport des porteurs de charge puis leur collection par les pistes 22.

On précise que le plan de coupe P (figure 4) traverse les pistes conductrices d'une même rangée de pistes (rangée qui est horizontale sur la figure 4), les pistes de cette rangée appartenant respectivement aux couches 6.

On voit aussi sur la figure 4 que chaque groupe de pistes est sensiblement contenu dans un plan perpendiculaire au plan P et que ce groupe s'étend sensiblement du haut de la couche 6 associée au bas de celle-ci.

Dans un mode de réalisation particulier non représenté, le matériau constitutif des feuilles 4 est encore électriquement conducteur mais les pistes 22 ne sont plus contenues dans les couches 6 : chaque groupe de pistes se trouve à l'interface de la couche 6 correspondante et de la feuille de matériau conducteur qui est associée à une couche 6 adjacente.

Dans ce cas, on prévoit un matériau électriquement isolant pour isoler les pistes 22 des feuilles 4 de matériau conducteur mais l'on peut encore utiliser les mêmes moyens 26 que précédemment.

Le détecteur des figures 4 et 5 est muni d'un dispositif électronique 30 de lecture des signaux

électriques fournis par les pistes 22 lorsque celles-ci collectent les porteurs de charge.

On voit sur la figure 5 qu'une extrémité 32 de chaque piste 22 est recourbée pour s'étendre sur un
5 bord 14 de la couche 6 correspondante, ce bord étant situé sur la face 10 de l'empilement des feuilles 4 et des couches 6.

Le dispositif électronique de lecture 30 comprend des plots électriquement conducteur 34 qui
10 sont respectivement en contact avec les extrémités recourbées 32 des pistes 22.

Ce contact peut être réalisé par l'intermédiaire de boules 36 de brasure, par exemple des boules d'indium, ou par l'intermédiaire de fils
15 électriquement conducteurs ou même en appliquant les extrémités recourbées des pistes contre les plots du dispositif de lecture associé, par des moyens appropriés, par exemple par pressage ou avec une colle électriquement conductrice.

20 On précise que les plots 34 sont disposés suivant le même pas que les extrémités recourbées 32 des pistes 22.

On peut utiliser un matériau composite semiconducteur non dopé ou, au contraire, un matériau
25 composite semiconducteur dopé de type N auquel cas les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, ou de type P auquel cas les porteurs majoritaires sont les trous.

Pour collecter les porteurs de charge, on
30 peut mettre les feuilles conductrices 4 à un potentiel négatif et les plots conducteurs 34 (et donc les pistes

22) à la masse ou mettre les feuilles 4 à la masse et les plots conducteurs 34 (et donc les pistes 22) à un potentiel positif.

Dans les deux cas les trous engendrés dans les couches 6 sont attirés par les feuilles 4 de matériau conducteur tandis que les électrons engendrés dans ces couches 6 sont attirés par les pistes 22 et collectés par celles-ci, fournissant ainsi des signaux électriques qui sont lus grâce au dispositif 30.

Inversement on peut porter les feuilles 4 à un potentiel positif et mettre les plots 34 à la masse ou mettre les feuilles 4 à la masse et porter les plots 34 à un potentiel négatif. Dans les deux cas les électrons sont attirés par les feuilles et les trous sont attirés par les pistes et collectés par celles-ci, fournissant encore des signaux électriques qui sont lus grâce au dispositif 30.

Dans chaque cas, les pistes 22 convertissent, sous forme numérique et électrique, l'image analogique qui est transportée par les rayons X que l'on détecte.

Dans l'exemple représenté sur la figure 5, toutes les pistes 22 sont mises à la masse par l'intermédiaire des plots électriquement conducteurs 34 et l'on porte à un potentiel négatif toutes les feuilles de matériau conducteur 4 grâce à une source de tension 38.

Dans ce cas, les pistes 22 collectent des électrons.

Pour porter à un potentiel négatif (par exemple égal à -500 V) toutes les feuilles 4 de

matériau conducteur on utilise une plaque électriquement isolante 40 sur une face de laquelle sont formées des pistes 42 parallèles électriquement conductrices dont la pas est égal à celui des feuilles 4.

Toutes ces pistes 42 sont reliées à une piste 44 également formée sur cette face de la plaque 40 et cette piste 44 est reliée à la source de tension négative 38.

On applique alors la face de la plaque 40 portant les pistes 42 sur une face de l'empilement 2 sur laquelle apparaissent également des bords des feuilles 4, cette face étant différente des faces 8 et 10, de telle manière que les pistes 42 viennent respectivement en contact avec les bords des feuilles 4, ce qui permet de porter toutes ces feuilles 4 au potentiel négatif souhaité.

La plaque 40 est par exemple en céramique ou en polymère et les pistes 42 et 44 en or.

Les éléments 38, 40, 42 et 44 constituent les moyens 26 mentionnés plus haut.

De préférence, pour des raisons d'encombrement et de vitesse de lecture, le dispositif électronique de lecture 30 est du genre de ceux qui sont utilisés dans les capteurs CCD.

Pour un détecteur de dimensions modestes, on peut connecter directement les pistes 22 de l'empilement 2 aux pixels d'un capteur CCD sans revêtement (« coating »).

Dans le cas d'un détecteur de plus grandes dimensions, on peut prévoir une matrice de connexion

intermédiaire entre les pistes 22 de l'empilement 2 et le dispositif de lecture par exemple de type CCD.

Les plots conducteurs 34 se trouvent alors sur l'une des faces de cette matrice pour être
5 respectivement connectés aux extrémités recourbées 32 des pistes 22 et ces plots sont électriquement reliés aux pixels d'un dispositif de lecture par exemple de type CCD par l'intermédiaire de connexions électriques qui traversent cette matrice.

10 Les épaisseurs des feuilles 4 de matériau conducteur (ou isolant comme on le verra plus loin) et des couches 6 sont fixées pour optimiser la résolution spatiale du détecteur et le rendement de conversion (conversion et collection des charges). De préférence,
15 on recherche les épaisseurs les plus petites possibles, typiquement de l'ordre de 100 μm à quelques centaines de micromètres.

A titre d'exemple, on peut utiliser des feuilles 4 de matériau conducteur dont l'épaisseur est
20 de l'ordre de 200 μm et des couches 6 dont l'épaisseur est de l'ordre de 200 μm .

Il convient de noter que la structure d'un détecteur du genre de celui des figures 4 et 5 permet, par rapport aux détecteurs à trous connus par les
25 documents [1] et [2], d'améliorer de façon spectaculaire le rendement (de l'ordre de 50%), avec une épaisseur appropriée de matériau suivant la direction du rayonnement à détecter, et la résolution spatiale qui peut être de l'ordre de 100 μm en
30 choisissant un pas approprié pour les pistes 22.

En effet, dans la direction perpendiculaire aux feuilles 4 la résolution spatiale est déterminée par le pas entre les feuilles 4 et entre les pistes (qui peut être de l'ordre de 50 μm à 200 μm).

5 Pour la détection de rayons X, on utilise de préférence un métal lourd, par exemple du tungstène ou du plomb.

A titre purement indicatif et nullement limitatif, dans le cas où l'on veut détecter des
10 photons X dont l'énergie vaut 5 MeV, on utilise un détecteur de 2 cm d'épaisseur (comptée de la face 8 à la face 10 de la figure 1), des couches 6 de 100 μm d'épaisseur en PPV où sont dispersées des particules de CdTe, et des feuilles 4 de tungstène de 400 μm
15 d'épaisseur avec des pistes 22 au pas de 0,5 mm. Ces dimensions peuvent être réduites si cela est nécessaire, un pas de 100 μm étant technologiquement réalisable.

On explique maintenant un exemple de
20 procédé de fabrication du détecteur des figures 4 et 5.

Les feuilles 4 de matériau conducteur peuvent être réalisées par un procédé quelconque.

Leur surface doit être suffisamment conductrice et non oxydée.

25 Cette surface peut être revêtue, si cela est nécessaire, d'un dépôt métallique plus adapté à la réalisation d'un contact ohmique avec le matériau des couches 6 par exemple une couche d'or.

Pour former sur les couches 6 les pistes 22
30 qui peuvent être en or ou en un métal mieux adapté au

matériau composite semiconducteur utilisé, on peut procéder de la façon suivante :

- on forme, d'une manière indiquée plus haut, une première épaisseur de matériau composite semiconducteur (par exemple 50 μm) sur l'une des faces de l'une des feuilles conductrices 4,
- on dépose des pistes 22 en or ayant par exemple une largeur de 5 μm par évaporation à travers un masque ou par un procédé de photolithographie, sur le matériau composite semiconducteur ainsi déposé, et
- on dépose une deuxième épaisseur de matériau composite semiconducteur sur la première épaisseur de manière à recouvrir les pistes 22 et à obtenir l'épaisseur totale souhaitée de matériau composite semiconducteur (par exemple 100 μm).

On procède de même pour chaque feuille conductrice 4.

En variante, on peut aussi déposer, sur deux faces opposées de deux feuilles successives, une demi-couche du matériau composite semiconducteur puis former sur l'une des demi-couches le groupe de pistes.

Les feuilles conductrices 4 ainsi recouvertes sont alors empilées de façon à obtenir l'alternance de feuilles conductrices 4 et de couches 6 et sont maintenues au contact les unes des autres par une légère pression qui est exercée par des moyens appropriés, par exemple un dispositif mécanique, ou par une colle électriquement conductrice.

Le détecteur conforme à l'invention, qui est schématiquement représenté en perspective coupée sur la figure 6, diffère de celui de la figure 4 par le

fait que les feuilles 4 sont électriquement isolantes, par exemple en matière plastique, dans le cas de la figure 6, en vue de détecter par exemple des neutrons, et par le fait que l'on interpose entre chaque feuille 5 de matériau isolant 4 et la couche 6 correspondante une couche mince (épaisseur de l'ordre de 5 μm à 10 μm) électriquement conductrice 46 par exemple en or ou en cuivre, comme on le voit sur la figure 6.

Dans ce cas on peut encore porter toutes 10 les couches électriquement conductrices 46 au potentiel électrique souhaité par rapport aux pistes 22, par l'intermédiaire de pistes électriquement conductrices du genre des pistes 42 formées sur la plaque isolante 40 (figure 4).

15 La figure 7 est une vue en perspective schématique et partielle d'une variante de réalisation du détecteur de la figure 4.

Dans le détecteur de la figure 7, chaque 20 couche 6 est une nappe de fils juxtaposés 6a faits du matériau composite semiconducteur, chaque fil contenant, suivant son axe, un fil métallique constituant une piste 22. Les fils 6a munis de ces pistes 22 peuvent être obtenus par extrusion.

REVENDICATIONS

1. Détecteur d'un rayonnement ionisant incident (16) constitué de premières particules, ce détecteur étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - des couches (6) d'un matériau composite semiconducteur comprenant une matrice-hôte faite d'un polymère et des particules invitées de type semiconducteur qui sont dispersées dans la matrice-hôte, au moins ces particules invitées étant aptes à
10 interagir, de manière directe ou indirecte, avec le rayonnement, des charges électriques étant engendrées dans les couches de matériau composite lors de l'interaction des particules invitées avec le rayonnement,
- 15 - des moyens (22-26) de création d'un champ électrique dans les couches de matériau composite, la matrice-hôte étant apte à transporter les charges électriques sous l'action de ce champ électrique et permettant ainsi d'exploiter ces charges
20 électriques, et
- un empilement de feuilles (4) d'un premier matériau qui est apte à émettre des deuxièmes particules par interaction avec le rayonnement ionisant incident, les couches du matériau composite alternant avec les
25 feuilles du premier matériau et étant capables d'être ionisées par les deuxièmes particules, chacune des couches étant associée à l'une des feuilles,
- l'empilement ayant des première (8) et deuxième (10)
30 faces opposées, contenant chacune des bords respectifs des feuilles et des couches; le détecteur étant destiné

à être orienté de façon que le rayonnement ionisant arrive sur la première face, la longueur de chaque feuille, comptée de la première à la deuxième face, étant au moins égale au dixième du libre parcours moyen

5 des premières particules dans le premier matériau, les moyens de création du champ électrique comprenant, pour chaque couche, un groupe de pistes (22) parallèles et électriquement conductrices qui s'étendent de la première à la deuxième face, parallèlement à cette

10 couche, et qui sont en contact avec celle-ci, les pistes étant aussi destinées à collecter les charges qui sont engendrées dans cette couche par interaction de celle-ci avec les deuxièmes particules et éventuellement avec les premières particules et qui

15 sont représentatives, en intensité et en position, des premières particules, le champ électrique étant aussi apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

2. Détecteur selon la revendication 1, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe comprenant les polymères semiconducteurs et les polymères électriquement isolants.

20

3. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la mobilité des charges électriques dans le polymère est supérieure à $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V/s}$.

25

4. Détecteur selon la revendication 3, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe comprenant le polyphénylènevinylène, le polythiophène, le polyaniline, le polypyrrole et le polydiacétylène.

30

5. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les particules invitées sont aptes à produire les charges électriques par interaction directe avec le rayonnement incident ou
5 par interaction avec d'autres charges électriques produites par interaction de ce rayonnement incident avec la matrice-hôte.

6. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les particules
10 invitées sont choisies dans le groupe comprenant des grains d'au moins une poudre d'un semiconducteur et des particules colloïdales semiconductrices.

7. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les particules
15 invitées ont un numéro atomique moyen supérieur à 14, une masse volumique moyenne supérieure à 2 g.cm^{-3} et une permittivité relative moyenne supérieure à 10.

8. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les particules
20 invitées sont enrobées dans un matériau qui empêche l'agglomération de ces particules invitées.

9. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le premier matériau est électriquement conducteur, les pistes (22) sont
25 électriquement isolées des feuilles (4) et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens (26) d'application d'une tension électrique entre les pistes et les feuilles, cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les
30 pistes.

10. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel chaque groupe de pistes (22) est contenu dans la couche (6) à laquelle il est associé.

5 11. Détecteur selon la revendication 10, dans lequel le premier matériau est électriquement conducteur et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens (26)
10 d'application d'une tension électrique entre les pistes et les feuilles, cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

12. Détecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les feuilles (4) sont électriquement isolantes, une couche électriquement
15 conductrice (46) est interposée entre chaque couche de matériau semiconducteur composite et la feuille qui lui est associée et les moyens de création du champ électrique comprennent en outre des moyens (26)
20 d'application d'une tension électrique entre les pistes (22) et les couches électriquement conductrices (46), cette tension étant apte à provoquer la collection des charges par les pistes.

13. Procédé de fabrication du détecteur selon la revendication 11, dans lequel on forme sur
25 chaque feuille une première épaisseur de matériau composite puis les pistes sur cette première épaisseur puis une deuxième épaisseur de matériau composite sur la première épaisseur de manière à recouvrir les pistes, puis on empile les feuilles de façon à obtenir
30 l'alternance de feuilles et de couches.

14. Procédé de fabrication du détecteur selon la revendication 11, dans lequel on dépose sur deux faces opposées de deux feuilles successives une demi-couche du matériau composite puis on forme le
- 5 groupe de pistes sur l'une des demi-couches, puis on empile les feuilles de façon à obtenir l'alternance de feuilles et de couches.



.....

1/5

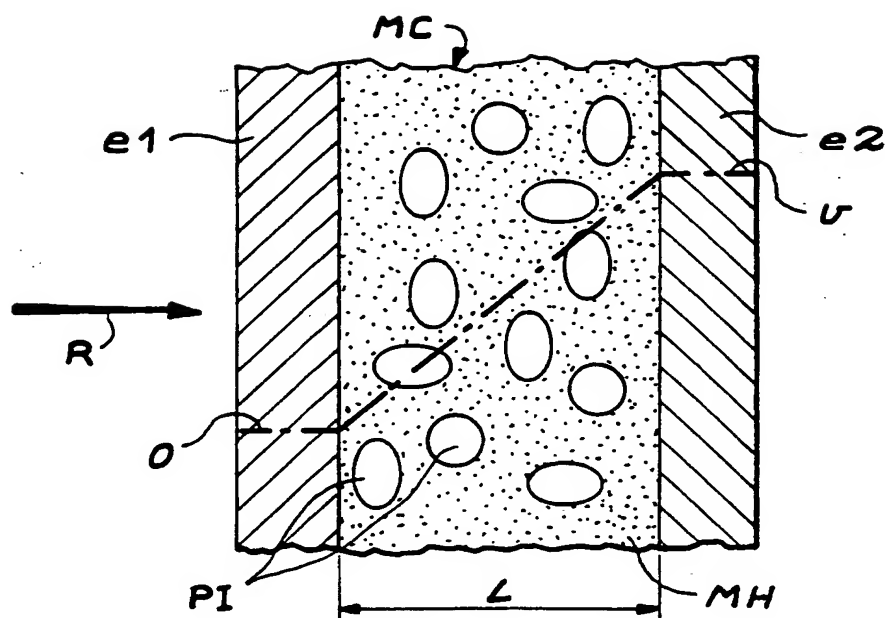


FIG. 1

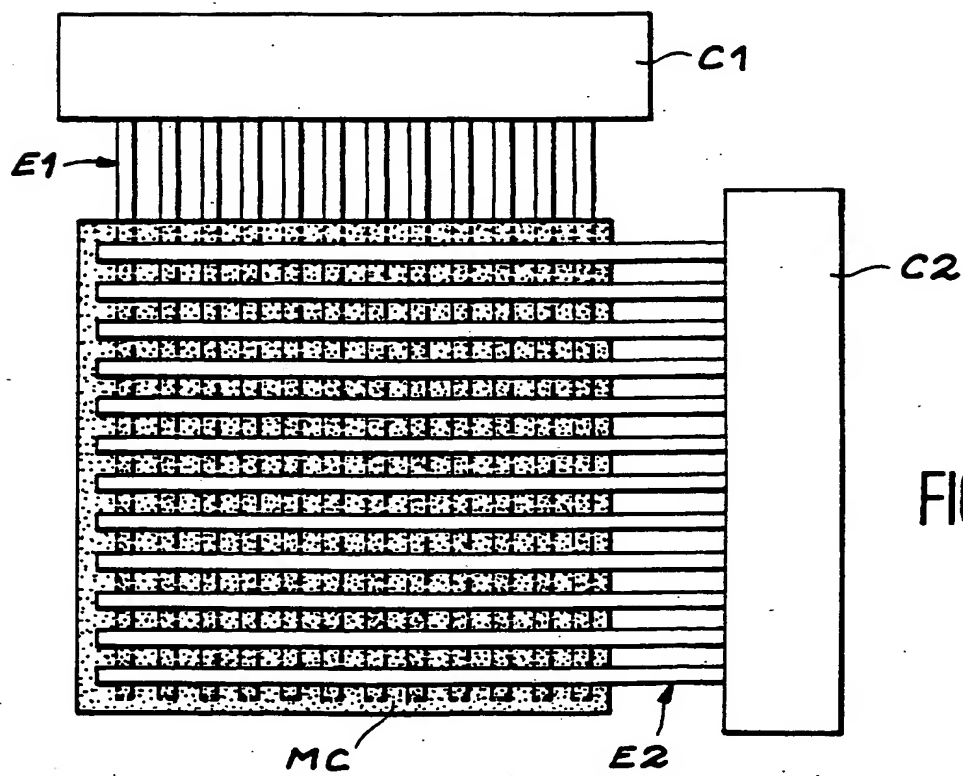


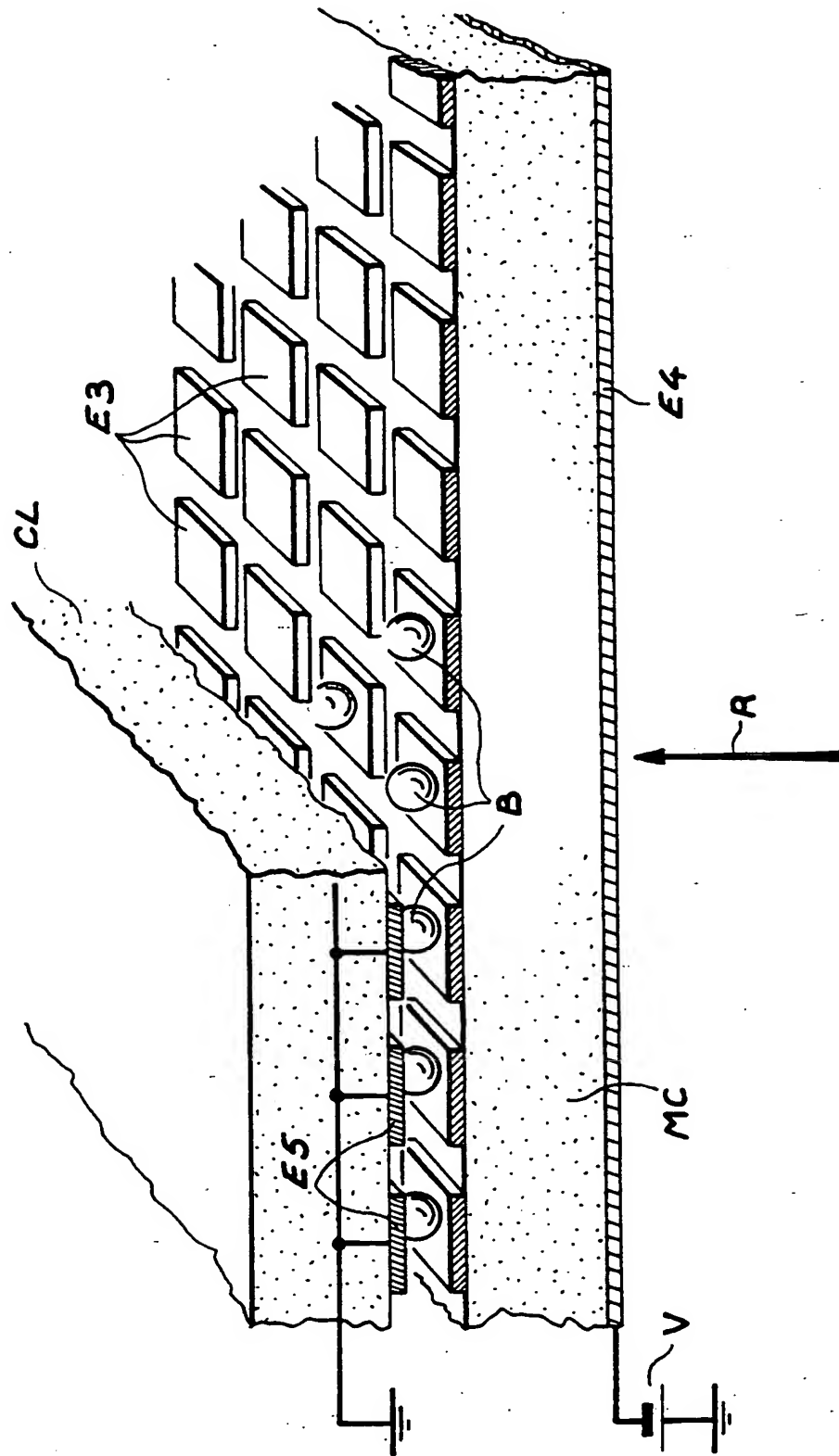
FIG. 2



1. The first part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to study the problem of the

2 / 5

FIG. 3





... .. 77

3/5

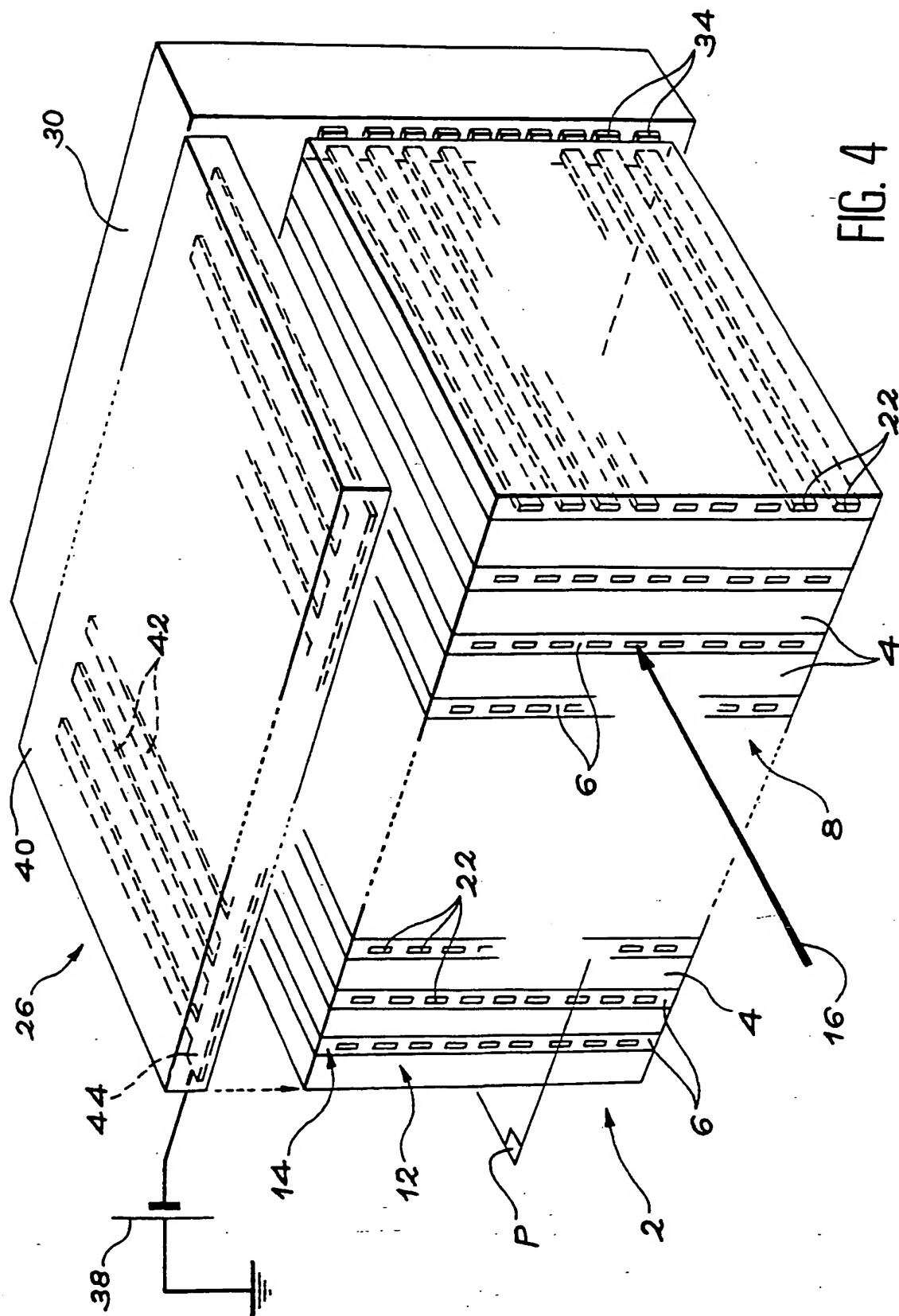


FIG. 4

1970

4/5

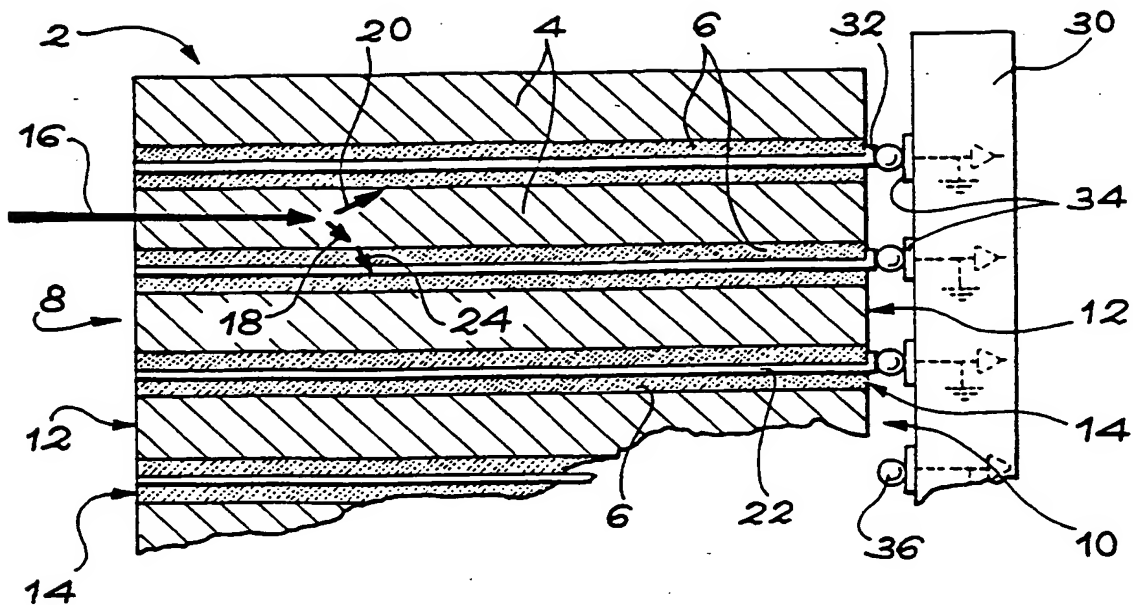
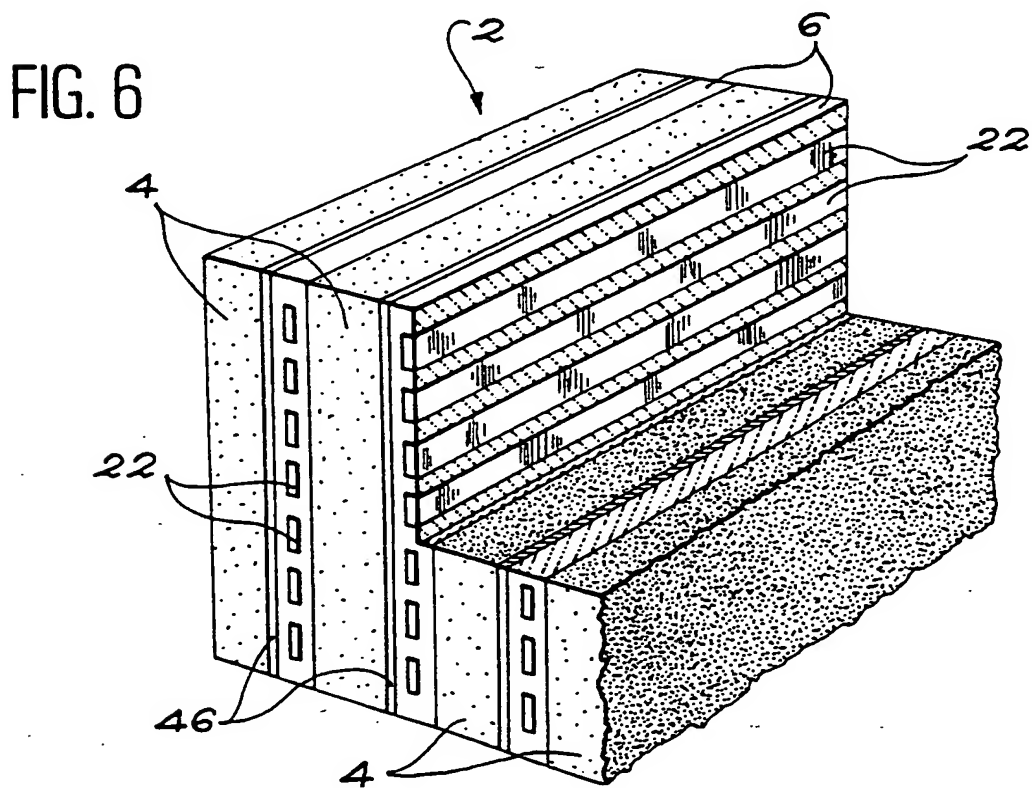


FIG. 5



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

5/5

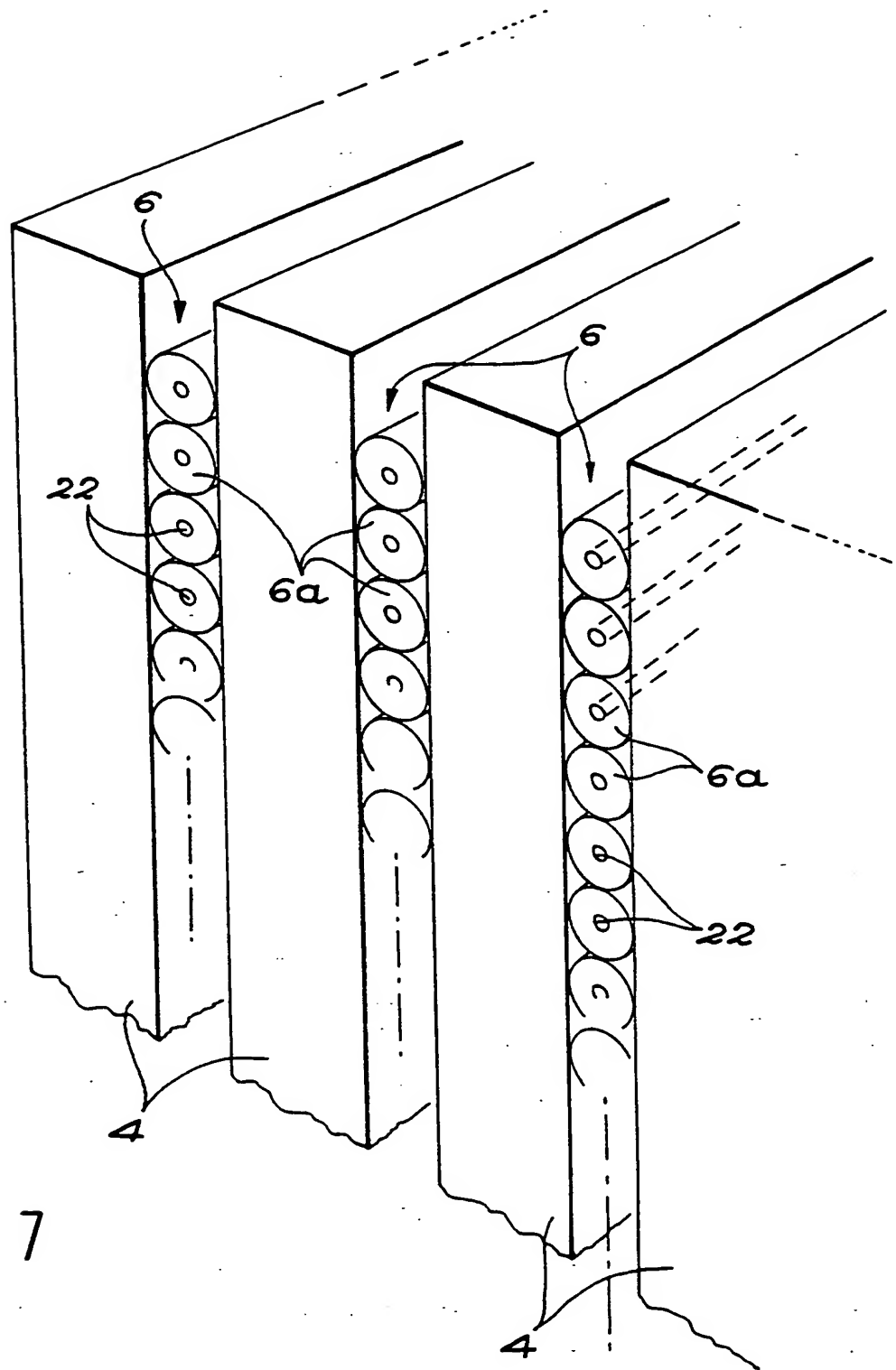


FIG. 7



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/FR 00/02634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L51/20 H01L31/115 H01L27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 39395 A (UNIAx CORP) 5 August 1999 (1999-08-05) page 3, line 25 -page 7, line 29; claims 1,6-10,13,15-20,27-29; figures 1-5; examples 5,16 page 16, line 18 -page 19, line 29 page 10, line 18 -page 13, line 8	1-6,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 381 (P-1093), 16 August 1990 (1990-08-16) & JP 02 143188 A (KATSUMI YOSHINO;OTHERS: 02), 1 June 1990 (1990-06-01) abstract; figure 2 --- -/--	1-5,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

20/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>J S SALAFSKY ET AL: "Solid-state polymer-semiconductor nanocrystal photovoltaic devices" 2ND WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION, 6 - 10 July 1998, pages 272-275, XP002130865 VIENNA, AT ISBN: 92-828-5179-6 the whole document</p>	1-7,13
A	<p>YU G ET AL: "SEMICONDUCTING POLYMER DIODES: LARGE SIZE, LOW COST PHOTODETECTORS WITH EXCELLENT VISIBLE-ULTRAVIOLET SENSITIVITY" APPLIED PHYSICS LETTERS,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 64, no. 25, 20 June 1994 (1994-06-20), pages 3422-3424, XP000454599 ISSN: 0003-6951 the whole document</p>	1-7,13
A	<p>GREENHAM N C ET AL: "CHARGE SEPARATION AND TRANSPORT IN CONJUGATED-POLYMER/SEMICONDUCTOR-NANOCRYSTAL COMPOSITES STUDIED BY PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING AND PHOTOCONDUCTIVITY" PHYSICAL REVIEW, B. CONDENSED MATTER,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 54, no. 24, 15 December 1996 (1996-12-15), pages 17628-17637, XP002060964 ISSN: 0163-1829 the whole document</p>	1-7,13
A	<p>HUANG J M ET AL: "ASSEMBLY AND APPLICATIONS OF THE INORGANIC NANOCRYSTALS IN POLYMER NETWORKS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 327/329, 31 August 1998 (1998-08-31), pages 536-540, XP000668864 ISSN: 0040-6090 the whole document</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 129 (E-067), 27 October 1978 (1978-10-27) & JP 53 096786 A (TOSHIBA CORP), 24 August 1978 (1978-08-24) abstract</p>	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 00/02634

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9939395	A	05-08-1999	AU 2492599 A EP 1055260 A	16-08-1999 29-11-2000
JP 02143188	A	01-06-1990	NONE	
JP 53096786	A	24-08-1978	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02634

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01L51/20 H01L31/115 H01L27/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

INSPEC, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 39395 A (UNIX CORP) 5 août 1999 (1999-08-05) page 3, ligne 25 -page 7, ligne 29; revendications 1,6-10,13,15-20,27-29; figures 1-5; exemples 5,16 page 16, ligne 18 -page 19, ligne 29 page 10, ligne 18 -page 13, ligne 8	1-6, 13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 381 (P-1093), 16 août 1990 (1990-08-16) & JP 02 143188 A (KATSUMI YOSHINO; OTHERS: 02), 1 juin 1990 (1990-06-01) abrégé; figure 2	1-5, 13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Visentin, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>J S SALAFSKY ET AL: "Solid-state polymer-semiconductor nanocrystal photovoltaic devices" 2ND WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION, 6 - 10 juillet 1998, pages 272-275, XP002130865 VIENNA, AT ISBN: 92-828-5179-6 le document en entier</p>	1-7,13
A	<p>YU G ET AL: "SEMICONDUCTING POLYMER DIODES: LARGE SIZE, LOW COST PHOTODETECTORS WITH EXCELLENT VISIBLE-ULTRAVIOLET SENSITIVITY" APPLIED PHYSICS LETTERS,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 64, no. 25, 20 juin 1994 (1994-06-20), pages 3422-3424, XP000454599 ISSN: 0003-6951 le document en entier</p>	1-7,13
A	<p>GREENHAM N C ET AL: "CHARGE SEPARATION AND TRANSPORT IN CONJUGATED-POLYMER/SEMICONDUCTOR-NANOCRYSTAL COMPOSITES STUDIED BY PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING AND PHOTOCONDUCTIVITY" PHYSICAL REVIEW, B. CONDENSED MATTER,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 54, no. 24, 15 décembre 1996 (1996-12-15), pages 17628-17637, XP002060964 ISSN: 0163-1829 le document en entier</p>	1-7,13
A	<p>HUANG J M ET AL: "ASSEMBLY AND APPLICATIONS OF THE INORGANIC NANOCRYSTALS IN POLYMER NETWORKS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 327/329, 31 août 1998 (1998-08-31), pages 536-540, XP000668864 ISSN: 0040-6090 le document en entier</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 129 (E-067), 27 octobre 1978 (1978-10-27) & JP 53 096786 A (TOSHIBA CORP), 24 août 1978 (1978-08-24) abrégé</p>	1,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02634

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9939395 A	05-08-1999	AU 2492599 A EP 1055260 A	16-08-1999 29-11-2000
JP 02143188 A	01-06-1990	AUCUN	
JP 53096786 A	24-08-1978	AUCUN	

This Page Blank (copy)